

## Vorwort des Autors

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Gruppenleiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse im Zentrum für Energietechnik der Universität Bayreuth.

Besonders möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter Brüggemann für die Möglichkeit danken, intensiv im Bereich der Energietechnik zu forschen. Er gewährte mir große Freiheiten bei der Wahl meines Themas und stand dabei stets für fachliche Diskussionen zur Verfügung. Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac danke ich sehr für die Übernahme des Zweitgutachtens. Auch den weiteren Mitgliedern des Prüfungsausschusses, Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess und Herrn Prof. Dr.-Ing. Vincent Lorentz gilt mein Dank.

Weiterhin möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl großen Dank aussprechen. Das kollegiale und hilfsbereite Miteinander hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und machte die tägliche Arbeit sehr viel angenehmer. Insbesondere möchte ich Frau Dr.-Ing. Theresa Weith und Herrn Dr.-Ing. Florian Heberle für die offenen und konstruktiven Diskussionen sowie die fachliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken. Bei Herrn Dr.-Ing. Sebastian Kuboth sowie Herrn Dr.-Ing. Tim Eller möchte ich mich für die langjährige gute Zusammenarbeit bedanken. Herrn Tobias Michlik danke ich für den intensiven Austausch und die Anfertigung der Lichtmikroskopaufnahmen.

Ein großer Dank gilt auch allen Studierenden, die mich durch ihre Arbeiten unterstützt haben, sowie allen, die am Aufbau und dem Betrieb der Versuchsanlage mitgewirkt haben. Einen großen Anteil daran haben die technischen Mitarbeiter Herr Markus Görl, Herr Michael Hicketier und Herr Ernst Klug sowie die Mitarbeiter der Mechanikwerkstatt der Fakultät für Ingenieurwissenschaften getragen. Herrn Christian Schwarzmüller danke ich für die Anfertigung der Aufnahmen mit dem 3D-Laserscanning-Mikroskop. Weiterer Dank gilt dem Bayerischen Staatsministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst für die Förderung großer Teile meiner Arbeit im Rahmen des Projektes Geothermie-Allianz Bayern sowie AGC Chemicals Europe LTD und The Chemours Company FC, LLC für die kostenlose Bereitstellung der jeweiligen Arbeitsmedien.

Meiner Familie danke ich für die große Unterstützung während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit. Sie alle hatten uneingeschränktes Vertrauen in mich und standen mir bei der Erreichung meiner Ziele stets zur Seite.

Der größte Dank gilt meiner Frau Stephanie für ihre andauernde Unterstützung und Ermutigung. Sie hielt mir stets den Rücken frei und gab mir den nötigen Zuspruch. Meiner lieben Frau und unseren geliebten Söhnen Jakob und Johannes widme ich diese Arbeit.

## Kurzfassung

Teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) mit großem Treibhauspotenzial (GWP) werden als Arbeitsmedien im Organic Rankine Cycle (ORC) eingesetzt. Um deren Beitrag zur globalen Erwärmung zu verringern, müssen HFKW durch Arbeitsmedien mit geringem GWP ersetzt werden. Besonders vielversprechend als Ersatz für den häufig verwendeten HFKW R245fa sind neu entwickelte Arbeitsmedien aus der Stoffgruppe der ungesättigten HFKW (u-HFKW) oder ungesättigten teilhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (u-HFCKW). Zur Vorhersage der Auswirkungen dieser Arbeitsmedien auf den ORC sind der Wärmeübergang im Verdampfer und die Leistungsabgabe des Expansionsaggregats von besonderem Interesse, da sie maßgeblich den Systemwirkungsgrad bestimmen.

In dieser Arbeit wird eine Versuchsanlage entwickelt, um sowohl den Wärmeübergangskoeffizienten beim Blasensieden als auch die Leistungsabgabe bei Einsatz von Arbeitsmedien mit geringem GWP im ORC zu bestimmen. Zur Untersuchung des Wärmeübergangs werden Versuchsrohre aus Kupfer und nichtrostendem Stahl entwickelt und umfassend charakterisiert. Die Leistungsabgabe wird mit einem Scrollexpander mit einer Nennleistung von 1 kW bestimmt. Basierend auf den Messergebnissen werden Wärmeübergangskorrelationen beim Blasensieden und ein Scrollexpandermodell evaluiert. Diese werden herangezogen, um die Auswirkungen der untersuchten Arbeitsmedien mit geringem GWP im ORC ganzheitlich zu diskutieren.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz der ausgewählten Arbeitsmedien R1233zd(E), R1224yd(Z) und R1336mzz(Z) zu einem geringeren Wärmeübergangskoeffizienten und einer geringeren Leistungsabgabe führt. Sowohl bei gleichen reduzierten Drücken als auch gleichen Sättigungstemperaturen sind die Wärmeübergangskoeffizienten für alle untersuchten Alternativen mit geringem GWP am Versuchsrohr aus Kupfer bis zu 35,5 % niedriger im Vergleich zu R245fa. Die maximale Leistungsabgabe von 1176 W wird mit R245fa erreicht. Für die Arbeitsmedien mit geringem GWP werden teils deutlich geringere Leistungsabgaben erzielt, wobei R1224yd(Z) die ähnlichsten Werte im Vergleich zu R245fa aufweist.

Zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten beim Blasensieden werden die Korrelation nach dem VDI-Wärmeatlas empfohlen und erstmals fluidspezifische Korrelationsparameter bereitgestellt. Das angepasste semiempirische Simulationsmodell mit den bestimmten fluidspezifischen Modellparametern eignet sich sehr gut zur Berechnung der Leistungsabgabe in einem weiten Betriebsparameterbereich. In der Analyse basierend auf der identifizierten Korrelation und dem angepassten Modell stellt sich heraus, dass R1224yd(Z) mit 18,0 % geringerem Wärmeübergangskoeffizienten und 9,0 % geringerer Leistungsabgabe im gewählten Vergleichspunkt am besten als Ersatz für R245fa geeignet ist.

## Abstract

Hydrofluorocarbons (HFCs) with high global warming potential (GWP) are used as working fluids in the Organic Rankine Cycle (ORC). To reduce their contribution to global warming, HFCs need to be replaced by low GWP working fluids. Very promising alternatives to the widely used HFC R245fa are novel working fluids from the class of hydrofluoroolefins (HFOs) and hydrofluorochloroolefins (HCFOs). In order to predict the effects of these working fluids on the ORC, the heat transfer inside the evaporator and the power output of the expansion machine are of particular interest, as they significantly determine the system efficiency.

In this work, a test rig is developed to determine the nucleate pool boiling heat transfer coefficient and the power output for low GWP working fluids in the ORC. For the investigation of the heat transfer, copper and stainless steel heating elements are developed and comprehensively characterised. The power output is determined using a scroll expander with a nominal power of 1 kW. Based on the measurement results, nucleate pool boiling heat transfer correlations and a scroll expander model are evaluated. These are used to discuss the effects of the investigated low GWP working fluids on the ORC holistically.

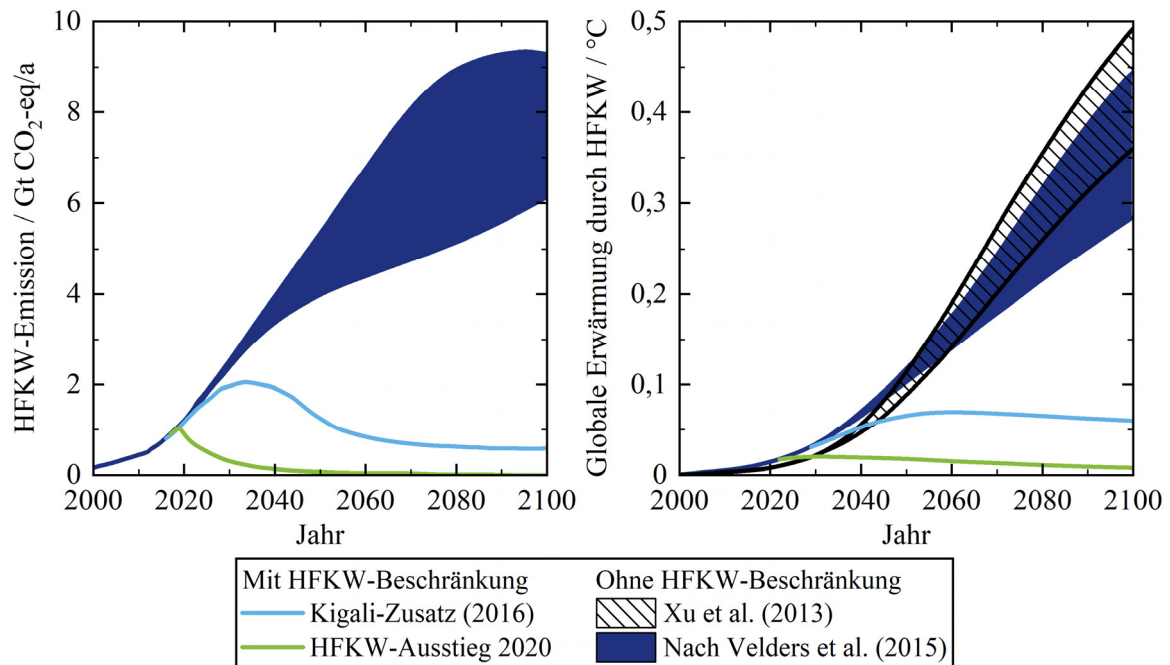
The results show that the use of the selected working fluids R1233zd(E), R1224yd(Z) and R1336mzz(Z) leads to a lower heat transfer coefficient and power output. At equal reduced pressures and equal saturation temperatures, the heat transfer coefficients for all investigated low GWP alternatives on the copper tube are up to 35.5 % lower compared to R245fa. The maximum power output of 1176 W is achieved with R245fa. For the low GWP working fluids, in some cases considerably lower power outputs are obtained, with R1224yd(Z) showing the most similar values compared to R245fa.

For calculating nucleate pool boiling heat transfer coefficients, the correlation according to the VDI Heat Atlas is recommended, and fluid-specific correlation parameters are provided for the first time. The adapted semi-empirical simulation model with the determined fluid-specific model parameters is very suitable for calculating the power output in a wide range of operating parameters. In the analysis based on the identified correlation and the modified model, R1224yd(Z) is proven to be the best low GWP replacement for R245fa, with an 18.0 % lower heat transfer coefficient and a 9.0 % lower power output at the chosen benchmark.

# 1 Einleitung

Der Weltklimarat zeigt in seinem 2021 veröffentlichten Bericht [1] die drastischen Folgen des fortschreitenden Klimawandels auf. Der von der Menschheit verursachte Anstieg der globalen Oberflächentemperatur zwischen 1850–1900 und 2010–2019 wird darin mit 1,07 °C beziffert. Nach dem „Emissions Gap Report 2021“ [2] des Umweltprogramms der Vereinten Nationen reichen die aktuellen Klimaschutzbeiträge trotz zuletzt weiterer Minde-rungszusagen vieler Staaten nicht aus, um den Temperaturanstieg auf unter 2 °C zu begren-zen. Die Emissionen anthropogener Treibhausgase müssen dazu weitgehend reduziert wer-den. Im Zeitraum von 1990 bis 2019 sind die Emissionen um 54 % auf 59 Gt CO<sub>2</sub>-Äquiva-lent (CO<sub>2</sub>-eq) angestiegen, wovon der größte Anteil (64 %) durch CO<sub>2</sub>-Emissionen aus fos-silen Energieträgern und Industrieprozessen verursacht wird [3]. Die Weltenergieagentur schätzt für das Jahr 2021 eine energiebedingte Emission von 33 Gt CO<sub>2</sub> [4]. Zur Reduzierung dieser Emissionen muss die Nutzung erneuerbarer Energien noch stärker ausgebaut werden. Eine Möglichkeit zur klimafreundlichen Stromerzeugung ist der Organic Rankine Cycle (ORC). Dabei handelt es sich um einen Dampfkraftprozess, in dem ein organisches Arbeits-medium eingesetzt wird. Der ORC eignet sich dadurch besonders für die Stromerzeugung aus Niedertemperaturwärme. Die Technologie wird in Biomasse-, Solar-, und Geothermie-kraftwerken sowie zur Nutzung von Abwärmequellen eingesetzt. Als Arbeitsmedien kom-men Fluide aus verschiedenen Stoffgruppen zum Einsatz. In kommerziellen ORC-Anlagen zur Abwärmenutzung im Niedertemperaturbereich und zur geothermischen Stromerzeugung wurden bisher häufig teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) wie R134a und R245fa als Arbeitsmedien eingesetzt [5]. HFKW werden hauptsächlich als Kälte- und Treib-mittel eingesetzt. Sie wurden als sogenannte Kältemittel der dritten Generation zum Ersatz von ozonabbauenden Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) entwickelt [6]. Der Umstieg auf HFKW und andere Alternativen zu FCKW wurde 1987 mit der Unterzeichnung des Montrealer Protokolls über Stoffe, die zu einem Abbau der Ozonschicht führen [7], einge-leitet. HFKW haben kein Ozonabbaupotenzial (ODP), weisen jedoch ebenso wie FCKW ein sehr großes Treibhauspotenzial (GWP) auf. Aus diesem Grund wurde international mit der F-Gas-Verordnung (EU) Nr. 517/2014 [8] sowie der Änderung des Montrealer Protokolls [9] (sogenannter Kigali-Zusatz) im Jahr 2016 eine schrittweise Verringerung der HFKW-Mengen beschlossen. Im Jahr 2019 trugen fluorierte Gase lediglich 2 % (1,4 Gt CO<sub>2</sub>-eq) zur Gesamtemission der anthropogenen Treibhausgasemissionen bei, wiesen jedoch unter den wichtigsten Treibhausgasen den größten Emissionsanstieg mit 254 % seit 1990 auf [3]. Ab-bildung 1.1 zeigt verschiedene Szenarien der HFKW-Emissionen und deren Auswirkung auf die globale Erwärmung nach Montzka et al. [10]. Daraus wird ersichtlich, dass ohne eine Beschränkung von HFKW deren Beitrag zur globalen Erwärmung auf bis zu 0,5 °C bis zum Ende des 21. Jahrhunderts ansteigen würde. Wäre hingegen die Produktion von HFKW im Jahr 2020 beendet worden, hätte der Beitrag von HFKW zur globalen Erwärmung auf unter

0,02 °C begrenzt werden können. Durch die beschlossene schrittweise Beschränkung der HFKW-Mengen im Kigali-Zusatz [9] und weiteren Vereinbarungen wie der F-Gas-Verordnung [8] wird nach einem Maximum im Jahr 2060 ein Beitrag von 0,06 °C im Jahr 2100 erwartet.



**Abbildung 1.1:** HFKW-Emission (links) und Beitrag zur globalen Erwärmung mit und ohne HFKW-Beschränkung (rechts, basierend auf Szenarien von Xu et al. [11] und nach Velders et al. [12]) nach Montzka et al. [10]

In Deutschland sanken die Emissionen der F-Gase zwischen 1995 und 2019 um 18 % [13]. In einer Studie des Umweltbundesamts [14] wird die Implementierung des sogenannten EU-HFKW-Phase-down, der eine schrittweise Reduktion der HFKW-Verwendungsmengen von 2015 an bis auf 21 % im Jahr 2030 umfasst, evaluiert. Demnach wird die Reduktion in Deutschland nur verzögert erfolgen, sofern keine weiteren Maßnahmen zur besseren Marktdurchdringung von Alternativen mit geringem GWP getroffen werden.

Als vielversprechende Stoffgruppe zum Ersatz von HFKW in zahlreichen Anwendungsgebieten werden neu entwickelte ungesättigte HFKW (u-HFKW) und ungesättigte teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (u-HFCKW) angesehen. Der Einsatz dieser Arbeitsmedien mit geringem GWP zur Reduktion der HFKW-Emissionen und der daraus resultierenden globalen Erwärmung wird auch in ORC-Anlagen zunehmend untersucht. Der Fokus in der Literatur liegt meist auf dem direkten Ersatz der HFKW in einer bestehenden ORC-Anlage mit festgelegten Randbedingungen hinsichtlich der Wärmequelle und -senke. Beispielsweise untersuchen Eyerer et al. [15] den u-HFCKW R1233zd(E) als direkten Ersatz für R245fa in einer ORC-Versuchsanlage. Navarro-Esbrí et al. [16] verwenden den u-HFCKW R1224yd(Z) als direkten Ersatz für R245fa in einer kommerziellen ORC-Anlage. Zur Vorhersage der Auswirkungen dieser neu entwickelten Arbeitsmedien mit geringem GWP und zur Auslegung von neuen ORC-Anlagen ist der Wärmeübergang im Verdampfer

und die Leistungsabgabe des Expansionsaggregats von besonderem Interesse, da sie maßgeblich den Systemwirkungsgrad bestimmen. In ORC-Anlagen zur geothermischen Stromerzeugung wird das Arbeitsmedium üblicherweise in Rohrbündelwärmeübertragern an der Außenseite von Stahlrohren verdampft. Diese Art von Wärmeübertragern wird wesentlich vom Wärmeübergang beim Blasensieden und konvektiven Effekten beeinflusst [17]. Auch in ORC-Anlagen, in denen die Verdampfung in Plattenwärmeübertragern stattfindet, geht häufig der Wärmeübergangskoeffizient beim Blasensieden in die Auslegungsberechnung ein. Für die Betriebsbedingungen im ORC sind die Wärmeübertragungseigenschaften der neu entwickelten u-HFKW und u-HFCKW beim Blasensieden bislang nur unzureichend experimentell charakterisiert. Korrelationen zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten beim Blasensieden können aufgrund ihres begrenzten Anwendungsbereichs nur selten zuverlässig auf neue Fälle angewendet werden [18]. Zudem beruhen die Korrelationen meist auf experimentellen Messdaten, weshalb u-HFKW und u-HFCKW bisher nur sehr eingeschränkt berücksichtigt werden. Neben der Wärmezufuhr im Verdampfer hat die Leistungsabgabe im Expansionsaggregat einen großen Einfluss auf den Systemwirkungsgrad. In kleinen ORC-Anlagen im Bereich der Geothermie und Solarenergie sowie zur Nutzung von Abwärme sind Verdrängermaschinen als Expansionsaggregate besonders geeignet [5]. Dazu zählen Scrollexpander, die im Leistungsbereich zwischen 100 W bis 10 kW die besten isentropen Wirkungsgrade im Vergleich zu anderen Verdrängermaschinen aufweisen [19]. Zur Berechnung der Leistungsabgabe von Scrollexpandern werden semiempirische Simulationsmodelle verwendet, die auf teils fluidspezifischen experimentell bestimmten Parametern basieren. Für den Einsatz verschiedener u-HFKW und u-HFCKW in einem Scrollexpander liegen jedoch in der Literatur nahezu keine fluidspezifischen Parameter vor.

Diese Arbeit hat es zum Ziel, die Auswirkungen des Einsatzes von neu entwickelten Arbeitsmedien mit geringem GWP auf den Wärmeübergang beim Blasensieden und die Leistungsabgabe im ORC zu bestimmen. Zur systematischen Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten beim Blasensieden sowie der Leistungsabgabe eines Scrollexpanders im ORC wird eine Versuchsanlage entwickelt. Basierend auf den Messdaten werden Einflussgrößen analysiert sowie Wärmeübergangskorrelationen und Simulationsmodelle evaluiert und fluidspezifische Parameter bereitgestellt. Die gewonnenen Erkenntnisse können zur Auslegung und Simulation von ORC-Anlagen verwendet werden und somit zum zukünftig verstärkten Einsatz von neu entwickelten HFKW-Alternativen mit geringem GWP beitragen. Zum Erreichen dieser Ziele ergeben sich folgende wissenschaftliche Fragestellungen:

- Wie wirken sich die Betriebsparameter auf den Wärmeübergang beim Blasensieden aus und treten Unterschiede zwischen den untersuchten Arbeitsmedien mit geringem GWP und R245fa auf?
- Welchen Einfluss hat das Wandmaterial auf den Wärmeübergang beim Blasensieden?

- Bilden bestehende Korrelationen die verschiedenen Einflüsse auf den Wärmeübergang beim Blasensieden von u-HFKW sowie u-HFCKW ab? Welche Korrelation ist am besten für die untersuchten Arbeitsmedien im Anwendungsbereich des ORC geeignet?
- Wie wirken sich die Betriebsparameter auf die Leistungsabgabe eines Scrollexpanders im ORC aus und treten Unterschiede zwischen den untersuchten Arbeitsmedien mit geringem GWP und R245fa auf?
- Kann mit dem angepassten Simulationsmodell die Leistungsabgabe im ORC bei einem Ersatz des Arbeitsmediums bestimmt werden?
- Welche Auswirkungen hat der Einsatz der untersuchten Arbeitsmedien mit geringem GWP auf den Wärmeübergang beim Blasensieden und die Leistungsabgabe im ORC? Welche der untersuchten Alternativen mit geringem GWP ist am besten als Ersatz für R245fa geeignet?

Zur Beantwortung der Fragestellungen gliedert sich diese Arbeit in die folgenden Kapitel:

In Kapitel 2 werden die Grundlagen und der Stand der Forschung zum Wärmeübergang beim Blasensieden und zum Einsatz von Scrollexpandern im ORC erläutert. Dies umfasst Korrelationen zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten beim Blasensieden sowie Scrollexpander-Simulationsmodelle. Weiterhin wird jeweils eine Übersicht über experimentelle Untersuchungen mit Fokus auf dem Einsatz von u-HFKW sowie u-HFCKW gegeben. Die Auswahl und Eigenschaften der untersuchten Arbeitsmedien werden in Kapitel 3 beschrieben. Die aufgezeigten thermophysikalischen Stoffeigenschaften bilden die Grundlagen für die Berechnung der Korrelationen und die Simulation des angepassten Scrollexpandermodells. Kapitel 4 beschreibt die entwickelte Versuchsanlage und Methodik zur experimentellen Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten beim Blasensieden sowie der Leistungsabgabe im ORC. In Kapitel 5 wird auf die Versuchsauswertung und die Bestimmung der Messunsicherheiten eingegangen. Es folgen die Ergebnisse zum Wärmeübergang beim Blasensieden in Kapitel 6 und der Leistungsabgabe im ORC in Kapitel 7. Darin werden die in Kapitel 2 beschriebenen Korrelationen und das angepasste Simulationsmodell hinsichtlich ihrer Eignung für die untersuchten Arbeitsmedien evaluiert. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden in Kapitel 8 die Auswirkungen des Einsatzes von u-HFKW sowie u-HFCKW als Ersatz für R245fa im ORC diskutiert. Zum Abschluss dieser Arbeit werden die Ergebnisse in Kapitel 9 zusammengefasst.